

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-40999

(43)公開日 平成6年(1994)2月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 53/08		9356-4H		
51/12		9356-4H		
51/44		9356-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数14(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平5-131940	(71)出願人	591001798 ビービー ケミカルズ リミテッド BP CHEMICALS LIMITE D イギリス国、イーシー2エム 7ビーエ イ、ロンドン、フィンズバリー サーカス 1番、ブリタニック ハウス
(22)出願日	平成5年(1993)6月2日	(72)発明者	サイモン ディビッド オービン フランス国、13620 カリーールールウェ、 ロンボワン レ テラス、モンテ ド ラ グロット、イムーブル、ル シザンボ (番地なし)
(31)優先権主張番号	9 2 1 1 6 7 1. 4	(74)代理人	弁理士 浜田 治雄
(32)優先日	1992年6月2日		
(33)優先権主張国	イギリス(GB)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酢酸の製造方法

(57)【要約】

【目的】 ロジウム・カルボニル化触媒、ヨウ化メチルおよびヨウ化物塩安定剤の存在下でメタノールのカルボニル化により酢酸を製造する方法を提供する。

【構成】 液体反応組成物中に約10重量%までの水分の一定濃度および少なくとも2重量%の酢酸メチル濃度を保持すること、並びに液体反応組成物をフラッシュ領域に送り、生成した蒸気区分を単蒸留塔に送って、そこから酢酸を取出すことによって、酢酸を回収することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酢酸を製造する方法において、その方法が次の工程：

(a) メタノールと一酸化炭素を、本方法の過程の間、
(i) ロジウム・カルボニル化触媒、(ii) ヨウ化メチル、(iii) 反応組成物に可溶性のヨウ化物塩からなるカルボニル化触媒安定剤、(iv) 約10重量%までの濃度の一定量の水分、(v) 少なくとも2重量%の濃度の酢酸メチル、(vi) 酢酸、からなる液体反応組成物を保持するカルボニル化領域に供給する工程；

(b) 液体反応組成物を反応槽から取出し、それを加熱または加熱なしでフラッシュ領域に導入して、フラッシュ領域供給物からの約8重量%までの水分、酢酸生産物、プロピオン酸副産物および大部分の酢酸メチルとヨウ化メチルからなる蒸気区分、並びにフラッシュ領域供給物からの不揮発性ロジウム触媒、不揮発性触媒安定剤、酢酸、水分および残余の酢酸メチル、ヨウ化メチルとプロピオン酸副産物からなる液体区分を生成する工程；

(c) フラッシュ領域からの液体区分を反応領域に再循環し、かつ単蒸留を使用してフラッシュ領域蒸気区分から酢酸生産物を回収する工程；

(d) フラッシュ領域からの蒸気区分を、蒸気および／または液体として蒸留領域中に導入する工程；

(e) 蒸留領域の頭部から、水分、酢酸メチル、ヨウ化メチルおよび酢酸からなる軽質末端再循環流を取出す工程；

(f) フラッシュ領域蒸気区分の導入点の下方の一点で蒸留領域から、1500ppm未満の水分濃度および500ppm未満のプロピオン酸濃度を有する酸生産物流を取出す工程；からなることを特徴とする酢酸の製造方法。

【請求項2】 液体反応組成物が約8重量%までの濃度で一定量の水分を含み、かつフラッシュ領域蒸気区分が約6重量%までの水分を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 液体反応組成物が、水分の揮発性を酢酸のそれに比して抑制するヨウ化物塩を含むことを特徴とする請求項1または請求項2記載の方法。

【請求項4】 水分の揮発性を酢酸のそれに比して抑制するヨウ化物塩が、アルカリもしくはアルカリ土類金属または水素もしくはアルミニウムの一つまたはそれ以上のヨウ化物塩からなることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】 液体反応組成物中の酢酸メチル濃度が2～15重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】 カルボニル化反応に逆効果を有する腐食金属の濃度が液体反応組成物中で1000ppm未満であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記

載の方法。

【請求項7】 腐食金属が鉄、マンガンおよび／またはニッケルからなることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項8】 単蒸留領域が25段までの理論段数を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】 単蒸留領域が、供給点の上方で約4～15段の理論精留段数を有することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】 単蒸留領域が、供給点の下方で約14段の理論ストリップング段数を有することを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】 単蒸留領域が、50段までの有効分離段数を有することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】 酢酸生産物を一つまたはそれ以上のイオン交換樹脂床に通過させてヨウ化物混入物を除去することを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】 一つまたはそれ以上のイオン交換樹脂がアニオン交換樹脂からなることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】 一つまたはそれ以上のイオン交換樹脂が銀装填樹脂からなることを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は酢酸の製造方法、特にメタノールのカルボニル化による酢酸の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 メタノールのカルボニル化による酢酸の製造方法は公知であり、工業的に操業されている。

【0003】 英国特許第1, 233, 121号公報には、ロジウム触媒を使用するカルボニル化による有機酸またはその対応エステルの製造方法が記載されている。

【0004】 この種の方法から純粋のカルボン酸を得ることが望まれる場合、混入物例えば水分、ヨウ化物化合物および酢酸製造にカルボニル化法を使用する場合にはプロピオン酸のような高沸点混入物を除去することが必要である。

【0005】 英国特許第1, 350, 726号公報には、水分およびハロゲン化アルキルおよび／またはヨウ化水素混入物を含有するモノカルボン酸流の精製方法が記載され、その方法は、(a) 水分およびハロゲン化アルキルおよび／またはヨウ化水素混入物を含有するモノカルボン酸流を蒸留領域の上半部中に導入する工程；

(b) この領域に導入した水分の大部分およびハロゲン化アルキルを含有する頂部区分を取出す工程；(c) そ

の領域の中央部でかつ(a)の導入点の下方から、その領域に存在するハロゲン化水素の大部分を含有する流れを取出す工程；(d)生産物モノカルボン酸流をその領域の低部から取出し、その生産物モノカルボン酸流が、実質的に乾燥し、その領域に導入されたハロゲン化アルキルまたはハロゲン化水素混入物を実質的に含まないものである工程；からなる。実施例において、17.86～19.16重量%の水分を含有する工程流から40段単蒸留塔中で、87～132ppm水分を含有する生産物酸流が得られるけれども、この種のシステムは著しく大量の塔供給物および大きい頂部工程流流速を必要とし、それ故大量のエネルギーおよび大きい塔直径要件が要求されるものと我々は考えている。

【0006】英国特許第1,343,855号公報には、カルボン酸を生成する類似のシステムが記載されているが、これは二つの分離工程を使用している。

【0007】R. T. EbyおよびT. C. Singeton、応用工業触媒反応(Applied Industrial Catalysis)、第1巻、第275-296頁、1983年に記載のメタノールのカルボニル化による酢酸の製造方法においては、粗酢酸生産物は次の三つの別々の蒸留工程で精製される。即ち、(a)頭部軽質末端流および底部重質末端流が、反応槽への再循環のために、湿潤酢酸側流から分離される軽質末端塔；(b)湿潤な酢酸は蒸留により乾燥され、分離水分は反応槽に再循環される乾燥工程；(c)プロピオン酸副産物が乾燥酢酸から分離される重質末端塔である。この種の方法においては、カルボニル化反応媒体中の水分濃度は比較的高く、例えば約14-15重量%までであり、この水分の除去は純粋の乾燥した酢酸の製造方法に著しい経費増となる。

【0008】欧州特許第A-0161874号公報には、メタノールによって例示されるアルコールが、低水分含量を有する液体反応媒体を使用してカルボン酸誘導体例えば酢酸にカルボニル化することができる反応システムが記載されている。これは、液体反応媒体中で限定濃度のヨウ化物塩、ヨウ化アルキルおよびエステルを使用して、ロジウム触媒安定性および反応生産性を維持することによって実施される。欧州特許第A-0161874号公報は、水分は粗酢酸の望ましくない成分であり、流れ中に水分が多い程、生産物回収精製システムでの運転経費および必要資本投資が大きくなることを認めている。しかし、欧州特許第A-0161874号公報の実施例では、液体反応媒体の水分濃度が、従来技術での約15重量%から4-5重量%に減少しているが、ヨウ化メチルー酢酸スプリッタ塔からの粗酢酸の水分濃度は約4-7重量%に減少するだけであり、それ故残余の水分を除去するためにさらに精製が必要である。

【0009】欧州特許第A-0161874号公報と同一の方法を記載している欧州特許第A-0265140

号公報によれば、酢酸を乾燥するこの種の方法は乾燥塔である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】限定した液体反応媒体組成を持つ液相カルボニル化反応を操作することによって、単蒸留領域を使用する改良生産物回収システムを使用することが可能であることを突き止めるに至った。

【0011】

【課題を解決するための手段】したがって、本発明によれば、酢酸を製造する方法において、その方法が次の工程：

(a)メタノールと一酸化炭素を、本方法の過程の間、(i)ロジウム・カルボニル化触媒、(ii)ヨウ化メチル、(iii)反応組成物に可溶性のヨウ化物塩からなるカルボニル化触媒安定剤、(iv)約10重量%までの濃度の一定量の水分、(v)少なくとも2重量%の濃度の酢酸メチル、(vi)酢酸、からなる液体反応組成物を保持するカルボニル化領域に供給する工程；

(b)液体反応組成物を反応槽から取出し、それを加熱または加熱なしでフラッシュ領域に導入して、フラッシュ領域供給物からの約8重量%まで好適には約6重量%までの水分、酢酸生産物、プロピオン酸副産物および大部分の酢酸メチルとヨウ化メチルからなる蒸気区分、並びにフラッシュ領域供給物からの不揮発性ロジウム触媒、不揮発性触媒安定剤、酢酸、水分および残余の酢酸メチル、ヨウ化メチルとプロピオン酸副産物からなる液体区分を生成する工程；

(c)フラッシュ領域からの液体区分を反応領域に再循環し、かつフラッシュ領域蒸気区分から酢酸生産物を単蒸留を使用して回収する工程；

(d)フラッシュ領域からの蒸気区分を(蒸気および/または液体として)蒸留領域中に導入する工程；

(e)蒸留領域の頭部から、水分、酢酸メチル、ヨウ化メチルおよび酢酸からなる軽末端再循環流を取出す工程；

(f)フラッシュ領域蒸気区分の導入点の下方の一点で蒸留領域から、1500ppm未満好適には500ppm未満の水分濃度および500ppm未満好適には200未満のプロピオン酸濃度を有する酢酸からなる酸生産物流を取出す工程；からなることを特徴とする酢酸の製造方法が提供される。

【0012】本発明においては、限定した液体反応組成物の使用およびフラッシュ領域区分中の制限した水分濃度によって、生産物酢酸は単蒸留領域の使用によって精製することができる。

【0013】本発明の方法は、バッチ法または連続法、好適には連続法として実施することができる。カルボニル化領域へのメタノール供給物は、公知の工業方法によって製造された実質的に純粋なものとする事ができる。

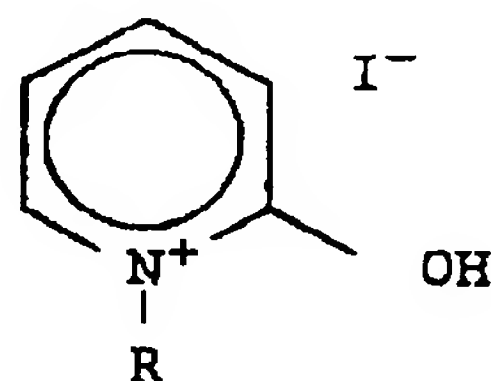
5

【0014】反応槽に供給される一酸化炭素は、実質的に純粋なもの、または不活性不純物例えば二酸化炭素、メタン、窒素、希ガス、水分および当業界で公知であるC₁-C₄パラフィン炭化水素を含有するものとすることができる。反応槽中の一酸化炭素の分圧は適切には、2.5-100バール・絶対、好適には3-20バール・絶対に保持される。水性ガスシフト反応の結果としてかつ任意的にはガス供給物の一部として反応槽中に存在する水素は好適には、少なくとも2 p s i の分圧好適には約150 p s i の最大分圧までに保持される。

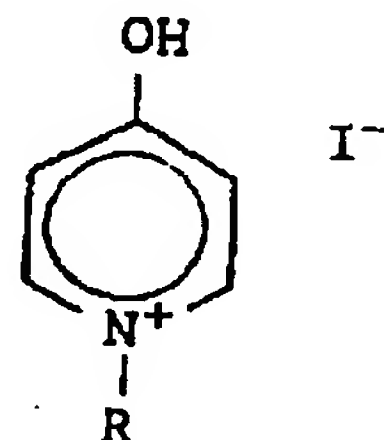
【0015】カルボニル化領域は好適には、17-100バール・絶対の範囲、好適には20-40バール・絶対の範囲に保持される。カルボニル化領域は好適には、150-250℃の範囲、最も好適には170-220℃の範囲に保持される。

【0016】液体反応組成物中のロジウムカルボニル化触媒濃度は好適には、100-2500 p p m の範囲のロジウム濃度、最も好適には150-1000 p p m の範囲に保持される。ロジウムカルボニル化触媒は、当業界で公知のどの適切な形態でもカルボニル化領域に導入することができる。

【0017】カルボニル化触媒安定剤は好適には、アルカリもしくはアルカリ土類金属のヨウ化物塩、または第四アンモニウムヨウ化物もしくは第四ホスホニウムヨウ化物である。アルカリ金属はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムである。アルカリ土類金属はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびラジウムである。好適には、触媒安定剤はリチウム、ナトリウム、カリウムまたはカルシウムのヨウ化物塩、最も好適にはリチウムのヨ * 30



或いは



【0021】(式中、RおよびR¹基は独立して、少なくとも一つのR¹基が水素以外であることを条件として、水素またはC₁-C₂₀アルキル基から選択される。)

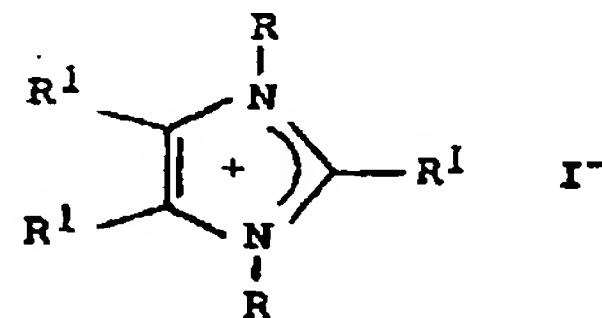
【0022】欧州特許第A-0391680号公報によれば、R基の少なくとも一つが、アルコール、ヨウ化物誘導体およびカルボン酸の有機部分を含むR²基と同一であることは好適である。他方のR¹は適切には、上記を条件として水素またはC₁-C₈アルキル、好適には水素またはC₁-C₆アルキルである。化1および化2の各個の好適な触媒安定剤の実例は、R¹基が水素、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチルおよびt-ブチルから選択されるもの

6

*ウ化物塩である。触媒安定剤はまた、第四アンモニウムヨウ化物例えば第四化アミン、ピリジン、ピロリジンもしくはイミダゾール、例えばN, N'-ジメチルイミダゾリウムヨウ化物、または他の複素環式窒素含有化合物とすることができる。適切な複素環式ヨウ化物触媒安定剤は欧州特許第A-0391680号公報に記載があり、次の式を有する第四アンモニウムヨウ化物よりなる群から選択される触媒安定剤の使用を記載している。

【0018】

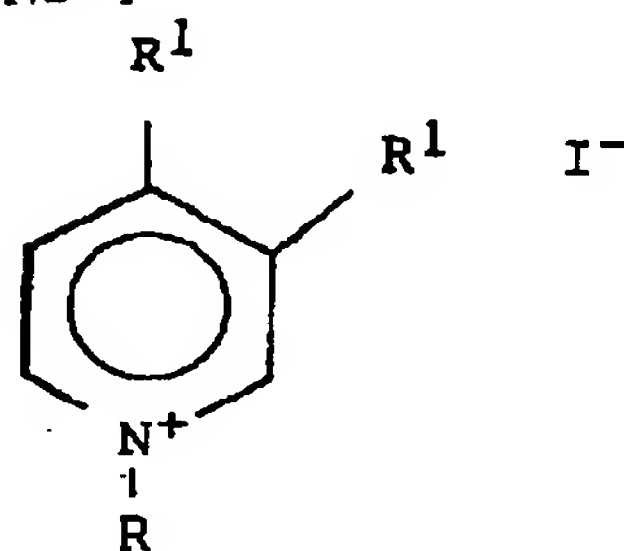
10 【化1】



【0019】

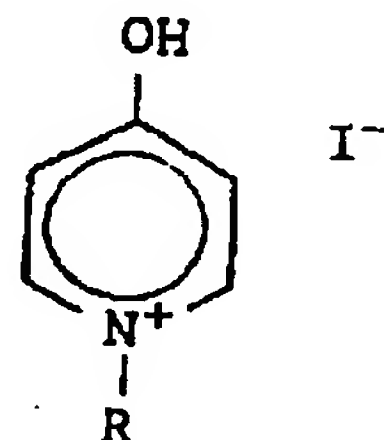
【化2】

20



【0020】

【化3】

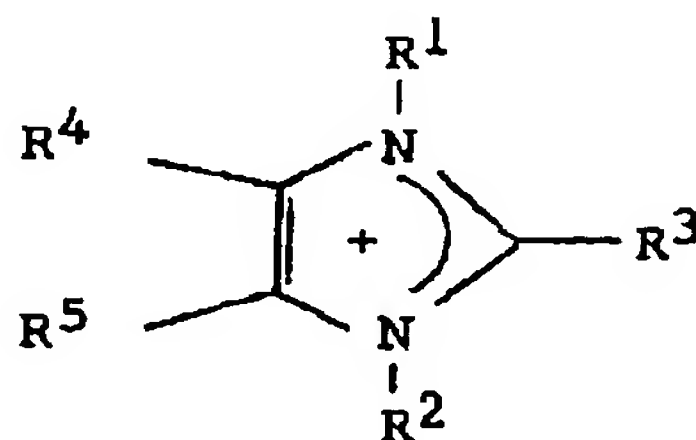


である。

【0023】触媒安定剤の特に好適なクラスは次のカチオンのヨウ化物塩である。

【0024】

【化4】



50

【0025】(式中、(i) R¹およびR²はメチルで

7

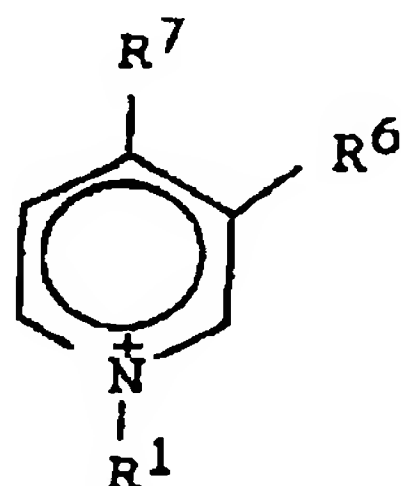
あり、(i i) R⁵は水素であり、(i i i) R³はC₁—C₂₀アルキルまたは水素であり、(i v) R⁴はC₁—C₂₀アルキルである。)

【0026】この化4の最も好適な实例は、(1) R³はC₂H₅であり、R¹、R²およびR⁴はCH₃であり、R⁵はHであるか、または(2) R³およびR⁵はHであり、R¹、R²およびR⁴はCH₃である。

【0027】触媒安定剤の他の特に重要な種類は次のカチオンのヨウ化物塩からなる。

【0028】

【化5】



【0029】(式中、R⁶は水素またはメチルのいずれかであり、R⁷はC₁—C₄アルキルであり、R¹はメチルである。)

【0030】適切な实例は、(1) R⁶は水素であり、R⁷はC₂H₅であり、(2) R⁶は水素であり、R⁷はt-C₄H₉であり、また(3) R⁶およびR⁷はCH₃であるものである。

【0031】適切な第四ホスフィニウムヨウ化物には、メチルトリブチルホスフィニウムヨウ化物、テトラブチルホスフィニウムヨウ化物、メチルトリフェニルホスフィニウムヨウ化物などが含まれる。

【0032】ヨウ化物触媒安定剤はカルボニル化反応槽に直接に導入することができる。他の方法として、ヨウ化物塩は、他種類の先駆物質がヨウ化メチルと反応してヨウ化物安定剤を生成する、カルボニル化反応槽の運転条件下で、その場で発生させることが出来る。ヨウ化メチル安定剤は、C₁—C₆カルボン酸塩例えば酢酸塩またはプロピオン酸塩から発生させることが出来る、第四ヨウ化物は、対応するアミンまたはホスフィンから発生させることが出来る。

【0033】液体反応組成物中のカルボニル化触媒安定剤の濃度は、液体反応組成物中の水分濃度でロジウムカルボニル化触媒の活性および安定性を適切なレベルに維持するのに十分なものとしなければならない。好適には触媒安定剤は、冷却脱ガス条件下で測定して液体反応媒体のリットル当たり少なくとも0.4モルの濃度で、かつ安定剤の溶解度限界まで最も好適には0.8モル/リットル～1.8モル/リットルで存在する。

【0034】ある種の選択されたヨウ化物塩は、水分の揮発性を酢酸のそれに比して抑制し、それ故液体反応組成物中のその存在は、液体反応組成物がフラッシュ領域

8

中に導入されるとき生成する蒸気区分中の水分の濃度を酢酸に比して減少させることが突き止められた。これらのヨウ化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類金属、または水素もしくはアルミニウム、好適にはリチウム、ナトリウムまたはカリウムのヨウ化物である。この種のヨウ化物は、ヨウ化物触媒安定剤と別に存在することができるか、またはこの種の塩は、相対揮発性を抑制するヨウ化物塩が触媒安定剤としても作用し得る場合は、相対揮発性抑制およびカルボニル化触媒安定の両作用のために存在することができる。相対揮発性抑制ヨウ化物塩の存在によって、相対揮発性抑制剤がなければ液体反応組成物中の水分濃度がフラッシュ領域中に容認できない程高い水分濃度を生ぜしめるであろうような状態で、フラッシュ領域中の水分濃度を、単蒸留塔で酢酸生産物精製を実施するに必要なレベルに調節することができる。即ち、フラッシュ領域からの蒸気区分中で8重量%までの水分濃度を達成するためには、またはフラッシュ領域蒸気区分中で6重量%までの水分濃度が達成されねばならない場合には、約6重量%以下の水分濃度とするためには、この種の水分相対揮発性抑制剤が存在しないと、液体反応組成物中の水分濃度は約8重量%以下に保持しなければならない。水分相対揮発性抑制剤の有効量を使用すれば、液体反応組成物中の水分濃度を10重量%まで増加させて、フラッシュ領域蒸気区分中の水分約8重量%を達成するか、または液体反応組成物中の水分濃度を8重量%まで増加させて、フラッシュ領域蒸気区分中の水分約6重量%を達成することができる。この種のヨウ化物塩の使用は、本特許出願人の欧州特許第0506240号公報、出願番号第92301825.3号に記載されている。相対揮発性抑制ヨウ化物塩の適切な濃度は、この塩の溶解度の限界に従って、0.1～50重量%の範囲である。相対揮発性抑制効果は、水分の揮発性の減少の結果もしくは酢酸の揮発性の増加の結果として、または両効果の組合わせの結果として理解される。

【0035】液体反応組成物中の酢酸メチル濃度は好適には、1重量%～15重量%の範囲、好適には3重量%～10重量%の範囲である。液体反応組成物中の酢酸メチル濃度が増加すればする程、プロピオン酸副産物量は減少する。少なくとも2%の酢酸メチルで運転することによって、液体反応組成物中のプロピオン酸副産物の濃度は、酸生産物中のその濃度がさらに精製を必要とするレベル以下即ち約500ppm未満となる程度に低くなる。

【0036】反応槽中の水分濃度は、約10重量%まで、好適には約8重量%、好適には約6重量%まで、最も好適には約1～5重量%である。

【0037】ヨウ化金属は、帰り工程流で反応領域に再循環される結果だけではなく、反応領域および関連装置の腐蝕の結果としても液体反応組成物中に存在すること

ができる。腐蝕金属には、一種またはそれ以上の鉄、クロム、マンガン、ニッケル、モリブデンなどが含まれ得る。欧州特許第A-0384652号公報によれば、クロムおよびモリブデンはカルボニル化反応に有益である。しかし、鉄およびニッケルのような腐蝕金属の濃度が増加すればする程、液体反応組成物中の副産物プロピオン酸の濃度が増加する。それ故、腐蝕金属の全量を低レベルに保持しなければならないが、特別の腐蝕金属例えば鉄、マンガンおよびニッケルを選択的に出来る限りの最低値に維持するのが好適である。本方法に逆効果を有する腐蝕金属の濃度は全量で、出来る限り低く例えば典型的には1000ppm未満、好適には500ppm未満、最も好適には200ppm未満に維持しなければならない。副産物プロピオン酸生産を増加させる鉄およびニッケルの逆効果は、酢酸メチル濃度を増加することによってある程度補われる。カルボニル化触媒からヨウ化金属を除去する方法は、当業界では公知であり、例えば使用できる方法は米国特許第4,007,130号公報、米国特許第4,628,041号公報および欧州特許第A-0265140号公報に記載されている。

【0038】酢酸は、副産物プロピオン酸を含む他の少量成分と共に残余の液体反応組成物からなる。フラッシュ領域は好適には、反応領域の圧力未満、典型的には1～6バール・絶対の圧力に維持される。フラッシュ領域は好適には、100～160℃の温度に保持される。

【0039】蒸気区分は蒸気として蒸留領域に導入するか、または一部もしくは全部凝結する凝結しうる成分および蒸気区分は、混合蒸気／液体即ち非凝結物を持つ液体として導入することができる。

【0040】蒸留領域は好適には25段までの理論段数を有する。蒸留領域は種々の効率を有するから、これは、約0.7の効率を持つ35段の有効段数、または約0.5の効率を持つ50段の有効段数と同等である。最も好適には、蒸留領域は約18段までの理論段数を有する。好適には、蒸留領域は供給点の上方で約4～15段の理論精留段数を有する。好適には、蒸留領域は供給点の下方でかつ領域の底部の上方で約14段までの理論ストリップング段数、最も好適には約3～14段の理論段数を有する。適切な蒸留領域は18段の理論段数を有し、底部から理論段数3～8段に供給し、粗酢酸生産物は領域の底部から液体として取り出される。他の適切な蒸留領域は、20段の理論段数を有し、底部から理論段数8～15段に供給し、粗酢酸生産物は領域の底部から液体として取り出される。

【0041】好適には、生産物酸流は、蒸留領域の底部からかまたは蒸留領域の底部の上方の有効段数2段点で取り出すことができる。酸生産物は液体または蒸気として取り出される。酸生産物が蒸気として取り出される場合は、好適には少量の液体ブリードもその領域の底部から取り出される。

【0042】適切には、蒸留領域は、約1.3バール・ゲージの頭部圧力でかつ約1.4バール・ゲージの底部圧力で運転することができるが、さらに高いまたは低い圧力を使用することができる。蒸留領域の運転温度は、供給材料、頭部と底部流、および運転圧力に左右される。典型的な底部温度は147～149℃であり、頭部温度は115～118℃である。蒸留領域は、蒸留領域の頭部への再循環の適切な戻りで、例えば頭部生産物取出し比率の1.5倍の比率で運転することができる。

10 【0043】ヨウ化水素は蒸留領域への供給物中に存在すると考えられる。この成分の増加は、少量のメタノールを蒸留領域に好適には供給点の下方に導入し、ヨウ化水素をヨウ化メチルに変換し、軽質末端再循環流中に除去することによって防止することができる。供給物中の5000ppmまでのヨウ化水素はこの方法で処理できると期待される。他の方法としてまたはさらに、蒸留領域を十分に高い圧力で運転することによって、蒸留領域中の運転温度は、蒸留領域中の酢酸メチルの比較的高い濃度がヨウ化水素をヨウ化メチルに変換し、軽質末端再循環流中に除去するのに十分なものとすることができる。

【0044】蒸留領域から頂部を通過する蒸気流が冷却されたとき二相になることはよくあることである。この頂部流が二相になる場合、蒸留領域への還流は、この二相を分別して、軽質の水性相のみを使用し、重質のヨウ化メチルに富む相を、軽質末端再循環物として残余の軽質の水性相と共に反応槽に再循環することによって供給されるのが好適である。この軽質末端再循環物は5重量%未満の酢酸からなる。

30 【0045】単蒸留領域からの酢酸生産物中のヨウ化物不純物は便宜的には、その酸を一つまたはそれ以上のイオン交換樹脂床を通過させて除去することができる。その他、ヨウ化物不純物は、欧州特許第0361785号公報に記載の銀塩脱除剤の使用により除去することができる。

【0046】酢酸生産物は、英国特許第2,112,394号公報に記載のようなアニオン交換樹脂床に通して、アニオンヨウ化物混入物を除去して精製することができる。この内容は参考としてここに取り込まれる。アニオンヨウ化物を除去するのに特に好適な樹脂は巨大網状弱塩基性樹脂例えばレイレックス (Reillex) 425 (商標) であり、高い温度耐性を有する巨大網状ポリ4-ビニルピリジン弱塩基性樹脂である。弱塩基性樹脂レワタイト (Lewatit) MP62 (商標) も好適であり、それは第三アミン基 (一官能価) を持つ巨孔性アニオン交換樹脂である。

40 【0047】酢酸は、本出願人の欧州特許第0482787号公報 (出願番号第91309235.9号) に記載のような銀充填樹脂床に通すことによって、有機ヨウ化物混入物を除去して精製することができる。この公報

には、官能基を有するイオン交換樹脂を使用することによって、カルボン酸空ヨウ化物化合物を除去する方法が記載されている。その各官能基は少なくとも一種の硫黄供与体原子を有し、かつその樹脂はその硫黄供与体官能基の少なくとも1%が銀、パラジウムおよび/または水銀で占められている。好適には樹脂はチオールまたは置換チオール基を有する。好適なチオール基は、SH-基、脂肪族チオール基、アリアルチオール基、脂環式チオール基および/またはチオウロニウム基を含み、好適な置換チオール基はイソチオウロニウム基を含む。

【0048】有機ヨウ化物を除去する他の適切な樹脂は、欧州特許第A-0296584号公報記載され、そこにはハロゲン化物不純物が混入した液体カルボン酸からハロゲン化物を除去するのに適した銀-交換巨大網状樹脂を製造する方法が記載されている。

【0049】適切な樹脂は欧州特許第A-0196173号公報にも記載され、そこには、ヨウ化物化合物を、活性部位の少なくとも1%が銀または水銀の形態である巨大網状強酸性カチオン交換樹脂に接触させて、非水有機媒体からヨウ化物化合物を除去する方法が記載されている。ヨウ化物誘導体を除去するのに適した他の種類の樹脂は、本出願人の欧州特許第0484020号公報、特許出願番号第9130965.9号に記載されている。そこには、約4%~約12%の架橋度、水湿潤状態からの乾燥後の $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 未満のプロトン交換型での表面積、および水分をメタノールで置換えた湿潤状態からの乾燥後の $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ を超える表面積を有する強酸性カチオン交換樹脂で、その活性部位の少なくとも1%が銀型に変換されている樹脂を使用して、液体酢酸からヨウ化物誘導体を除去する方法が記載されている。好適な樹脂はピューロタイト(Purolite) C145、ピューロタイトCT145、バイヤー(Bayer) K2441、バイヤーK2431およびバイヤーK2411(商標)であり、それらは活性部位の少なくとも1%が銀型である。

【0050】好適には、酢酸は、有機ヨウ化物混入物を除去するために樹脂に通す前に、一つまたはそれ以上の樹脂床を通して、アニオンヨウ化物混入物を除去する。それによって、一般的に有機ヨウ化物よりも大量に存在するアニオンヨウ化物混入物で迅速に飽和されると考えられる有機ヨウ化物除去用樹脂床の運転寿命を増加させる。

【0051】銀充填樹脂の運転寿命は好適には、強酸性カチオン交換樹脂をプロトン型で使用して金属イオン混入物を除去することによって延長される。これは本出願人の欧州特許第0538040号公報、特許出願番号第92309425.4号に記載の通りである。

【0052】ヨウ化物濃度が減少するレベルは、酢酸生産物の予定される利用方法に左右される。ヨウ化物混入物は典型的には、数百ppb未満まで、好適には10p

pb未満まで減少することができる。

【0053】

【実施例】以下、実施例を参考にして、本発明について説明する。

【0054】メタノールは、ロジウムカルボニル化触媒、ヨウ化メチル、ヨウ化リチウム触媒安定剤、約10重量%までの一定水分濃度、少なくとも2重量%の濃度の酢酸メチルおよび酢酸の存在で、4kgの作業本体を持つ6リットル容ジルコニウム製攪拌付反応槽(周囲温度で気泡のない状態で測定して)中で、30バール・ゲージの圧力かつ $180\sim 190^\circ\text{C}$ の範囲の温度で連続的にカルボニル化した。反応槽中の温度は温油ジャケットで保持した。一酸化炭素は、攪拌機の下方のスパージャを介して必要圧力で反応槽に供給した。液体反応組成物は反応槽から連続的に取り出して、1.4バール・ゲージの圧力で約 130°C の温度で運転されるフラッシュタンク中に送った。酢酸生産物、プロピオン酸副産物、ヨウ化メチル、酢酸メチルおよび約8重量%までの水分からなる蒸気区分は、フラッシュタンクから湿ったパケット部分を経てかつデミスターを経て頂部に送った。蒸気区分は、凝結させて、1.2~1.3バール・ゲージで運転される蒸留塔中に液体として導入した。不揮発性ロジウム触媒、不揮発性リチウム塩安定剤、酢酸、水分および残余のヨウ化メチル、酢酸メチル、プロピオン酸からなる、フラッシュタンクからの液体区分は反応槽に再循環した。

【0055】蒸留塔中で、酢酸生産物は底部から取り出した。ヨウ化メチル、酢酸メチルおよび水分はいくらかの酢酸と共に頂部に送り、凝結して二相になった。軽質の水相は分別して、一部は塔への還流として使用し、残余は重質のヨウ化メチルに富む相と共に軽質末端再循環物として反応槽に再循環した。メタノールは塔に供給して、存在するヨウ化水素と反応して、生成したヨウ化メチルと水分は頂部から除去した。

【0056】フラッシュタンク蒸気および蒸留塔の頭部からの非凝結物は、まず冷却して、工程からの揮発分の損失を最小にした。次いで、その結果得られた廃ガス流はスクラバーに送り、そこで冷却メタノールと向流で接触させた。スクラバーの底部から出てくるメタノールは純粋のメタノールに添加し、反応槽への供給物として使用した。

【0057】上記の一般的操作法を使用する次の二つの実施例によって、本発明の方法のカルボニル化工程および蒸留工程について説明した。

【0058】実施例1

186.6 $^\circ\text{C}$ の平均温度に保持された反応槽中に1.25 kg h^{-1} のメタノールおよび1.36 kg h^{-1} の一酸化炭素を連続的に供給した。反応槽内容物の平均組成は、2.6重量%の酢酸メチル、5.6重量%の水分、14.0重量%のヨウ化メチル、61.9重量%の

13

酢酸、0.55重量%のリチウム（少なくとも一部はヨウ化物塩として存在）および11.6重量%の580 ppmロジウム、190 ppm鉄、50 ppmクロムを持つヨウ化物であった。反応槽組成物中のヨウ化リチウムは、反応槽中でカルボニル化触媒安定剤として、またフラッシュタンク中で水分相対揮発性抑制剤としての両方で作用した。

【0059】3.8重量%の水分、43.3重量%のヨウ化メチル、5.3重量%の酢酸メチルおよび48.8重量%の酢酸を含有する、約4.3リットル h^{-1} で蒸留塔に供給する供給物が得られた。この実施例での蒸留塔は、第20棚（底部から数えて）に供給点を持つ35のPTFE篩棚（段数）を有し、メタノールは第8棚に供給した。容量換算で1.5の還流率を使用した。60 ppmの水分、180 ppmのプロピオン酸、1.7 ppmのヨウ化物を含有する、2.26 kg h^{-1} の酢酸生産物流を塔の底部から得た。

【0060】蒸留塔の頭部からの軽質末端再循環流は、二つの流れとして、即ち1重量%以下の水分、1重量%以下の酢酸および12.9重量%の酢酸メチルを含有するヨウ化メチルに富む流れ、並びに1.3重量%のヨウ化メチル、8.8重量%の酢酸メチルおよび1重量%以下の酢酸を含有する水性の流れとして反応槽に再循環した。冷却された塔頂部蒸気からの軽質水性相は、3.4リットル h^{-1} の速度で還流として塔に供給した。

【0061】実施例2

183.6℃の平均温度に保持された反応槽中に1.26 kg h^{-1} のメタノールおよび1.34 kg h^{-1} の一酸化炭素を連続的に供給した。反応槽内容物の平均組成は、5.6重量%の酢酸メチル、4.4重量%の水分、14.7重量%のヨウ化メチル、55.0重量%の酢酸、1.18重量%のリチウム（少なくとも一部はヨウ

14

ウ化物塩として存在し、かつカルボニル化触媒安定剤および相対揮発性抑制剤として作用する）および15.7重量%の425 ppmロジウム、60 ppm鉄、15 ppmクロムを持つヨウ化物であった。

【0062】2.4重量%の水分、36.0重量%のヨウ化メチル、16.7重量%の酢酸メチルおよび43.9重量%の酢酸を含有する、約4.7リットル h^{-1} で蒸留塔に供給する供給物が得られた。蒸留塔は実施例1に記載したように構成した。303 ppmの水分、130 ppmのプロピオン酸、および0.38 ppmのヨウ化物を含有する、2.31 kg h^{-1} の酢酸生産物流を塔の底部から得た。

【0063】蒸留塔の頭部からの軽質末端再循環流は、二つの流れとして反応槽に再度再循環した。ヨウ化メチルに富む流れは、1重量%以下の水分、1重量%以下の酢酸および22.4重量%の酢酸メチルを含有した。水性の流れは、2.3重量%のヨウ化メチル、9.6重量%の酢酸メチルおよび1.9重量%以下の酢酸を含有した。軽質水性相再循環物は、3.3リットル h^{-1} の速度で塔に供給した。

【0064】実施例1および実施例2からの酢酸生産物は、適切なイオン交換樹脂床に通して、ヨウ化物混入物から精製することができると期待される。この方法では、精製酢酸が、頂部の酢酸を過度に再循環することなしに単蒸留領域を使用して得ることができる。

【0065】実施例3-5

さらに、実施例3-5は、実施例1および2に記載した一般的操作法を使用して、以下の表1に示す反応条件を使用して実施した。

【0066】蒸留塔条件は以下の表2に示す。

【0067】

【表1】

反 応 槽 条 件

実施例	3	4	5
<u>供給材料</u>			
*メタノール (k g / 時間)	1. 2 6	1. 2 3	1. 2 4
一酸化炭素 (k g / 時間)	1. 2 6	1. 1 8	1. 1 4
<u>反応槽</u>			
温度 (°C)	1 8 8. 5	1 8 9. 1	1 8 9. 9
圧力 (パール・ゲージ)	3 0	3 0	2 6
<u>液体反応槽組成</u>			
酢酸メチル (%)	2. 9	3. 1	7. 3
水分 (%)	2. 0	1. 9	4. 2
ヨウ化メチル (%)	1 5. 2	1 2. 0	1 3. 9
酢酸 (%)	6 3. 3	6 7. 4	5 3. 4
リチウム (%)	0. 7 6	0. 6 3	0. 8 8
ヨウ化物 (%)	1 2. 0	1 3. 8	1 5. 1
ロジウム (p p m)	5 5 0	5 5 0	3 2 0
鉄 (p p m)	2 9 0	2 7 0	8 0
クロム (p p m)	7 0	8 0	6 0

*蒸留塔に供給されたメタノールを含む。

【0068】

【表2】

蒸 留 塔 条 件

実施例	3	4	5
有効棚数	26	26	28
供給棚番*	7	15	20
<u>メタノール供給</u>			
棚番	6	6	8
速度 (g/時間)	55	55	50
供給 (リットル/時間)	3.7	4.0	5.1
<u>供給物組成 (%)</u>			
酢酸メチル	6.2	8.8	15.7
水分	1.0	1.9	2.6
ヨウ化メチル	43.8	47.7	39.7
酢酸	51.7	45.6	39.0
還流 (リットル/時間)	2.3	3.4	4.6

* 底部から数える。

【0069】蒸留塔からの工程流の組成および流速は以下の表3に示す。

【0070】
【表3】

蒸留塔工程流

実施例	3	4	5
<u>頂部ヨウ化メチル</u> <u>に富む流れ</u>			
水分 (%)	0. 6	0. 6	1. 3
酢酸 (%)	0. 4	0. 7	1. 1
酢酸メチル (%)	13. 8	14. 5	26. 2
<u>頂部水分に富む流れ</u>			
ヨウ化メチル (%)	1. 4	1. 5	1. 7
酢酸メチル (%)	7. 0	8. 3	11. 2
酢酸 (%)	4. 2	7. 0	5. 8
<u>酸生産物</u>			
速度 (kg/時間)	2. 33	2. 19	2. 33
水分 (ppm)	470	670	320
プロピオン酸 (ppm)	120	100	64
ヨウ化物 (ppm)	0. 7	0. 4	0. 3

【0071】実施例5の蒸留塔からの酢酸生産物は、レワタイト (Lewatit) MP-62樹脂床に80℃で時間当たり10樹脂床容量の処理酢酸の速度で通塔して、アニオン性ヨウ化物混入物を1ppb未満まで除去

した。軽質末端再循環流を生成する併合頂部流は、実施例4および実施例5で各々0.96重量%酢酸および1.33重量%酢酸を有すると算出され、それは5重量%未満の酢酸である。

フロントページの続き

(72)発明者 ジェレミー ベルナード クーパー
イギリス国、アールエイチ17 5エルエヌ、ウェスト サセックス、カックフィールド、ミッテン クローズ、ミッテン (番地なし)

(72)発明者 デリック ジョン ワトスン
イギリス国、エイチユー18 1ユーイー、イースト ヨークシャー、ホーンシー、イーデンフィールド エステート、グレンフィールド (番地なし)

(72)発明者 ブルース レオ ウィリアムズ
イギリス国、エイチユー15 1エイチエ
ヌ、ノース ハンバーサイド、エロートン
ブラフ、ストックブリッジ ロード 36
番、フェアヘイブン

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成13年2月6日(2001.2.6)

【公開番号】特開平6-40999

【公開日】平成6年2月15日(1994.2.15)

【年通号数】公開特許公報6-410

【出願番号】特願平5-131940

【国際特許分類第7版】

C07C 53/08

51/12

51/44

// C07B 61/00 300

【F I】

C07C 53/08

51/12

51/44

C07B 61/00 300

【手続補正書】

【提出日】平成12年5月29日(2000.5.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酢酸を製造する方法において、その方法が次の工程：

(a) メタノールと一酸化炭素を、本方法の過程の間、

(i) ロジウム・カルボニル化触媒、(ii) ヨウ化メチル、(iii) 反応組成物に可溶性のヨウ化物塩を含むカルボニル化触媒安定剤、(iv) 約10重量%までの濃度の一定量の水分、(v) 少なくとも2重量%の濃度の酢酸メチル、及び(vi) 酢酸、を含む液体反応組成物を保持するカルボニル化領域に供給する工程；

(b) 液体反応組成物を反応槽から取出し、それを加熱または加熱なしでフラッシュ領域に導入して、フラッシュ領域供給物からの約8重量%までの水分、酢酸生産物、プロピオン酸副産物、および酢酸メチルとヨウ化メチルの大部分を含む蒸気区分と、フラッシュ領域供給物からの不揮発性ロジウム触媒、不揮発性触媒安定剤、酢酸、水分、および残余の酢酸メチル、ヨウ化メチル及びプロピオン酸副産物を含む液体区分とを生成する工程；

(c) フラッシュ領域からの液体区分を反応領域に再循環し、そして単蒸留領域を使用してフラッシュ領域蒸気区分から酢酸生産物を回収する工程；

(d) フラッシュ領域からの蒸気区分を、蒸気および／または液体として蒸留領域中に導入する工程；

(e) 蒸留領域の頭部から、水分、酢酸メチル、ヨウ化メチルおよび酢酸を含む軽質末端再循環流を取出す工程；および

(f) フラッシュ領域蒸気区分の導入点の下方の一点で蒸留領域から、1500ppm未満の水分濃度および500ppm未満のプロピオン酸濃度を有する酸生産物流を取出す工程；

を含むことを特徴とする酢酸の製造方法。

【請求項2】 上記液体反応組成物が約8重量%までの濃度で一定量の水分を含み、かつ上記フラッシュ領域蒸気区分が約6重量%までの水分を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 上記液体反応組成物が、水分の揮発性を酢酸の揮発性に比して抑制するヨウ化物塩を含むことを特徴とする請求項1または請求項2記載の方法。

【請求項4】 水分の揮発性を酢酸の揮発性に比して抑制するヨウ化物塩が、アルカリもしくはアルカリ土類金属または水素のヨウ化物塩の一つまたはそれ以上からなることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】 上記液体反応組成物中の酢酸メチル濃度が2～15重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】 カルボニル化反応に悪影響を及ぼす腐食金属の濃度が、上記液体反応組成物中で1000ppm未満であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】 上記腐食金属が鉄、マンガンおよび／またはニッケルからなることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項8】 上記単蒸留領域が25段までの理論段数

を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】 上記単蒸留領域が、供給点の上方で約4～15段の理論精留段数を有することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】 上記単蒸留領域が、供給点の下方で約14段の理論ストリップング段数を有することを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】 単蒸留領域が、50段までの有効分離段数を有することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】 酢酸生産物を一つまたはそれ以上のイオン交換樹脂床に通過させてヨウ化物混入物を除去することを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】 上記の一つまたはそれ以上のイオン交換樹脂がアニオン交換樹脂からなることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】 上記の一つまたはそれ以上のイオン交換樹脂が銀装填樹脂からなることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【課題を解決するための手段】したがって、本発明によれば、酢酸を製造する方法において、その方法が次の工程：

(a) メタノールと一酸化炭素を、本方法の過程の間、

(i) ロジウム・カルボニル化触媒、(ii) ヨウ化メチル、(iii) 反応組成物に可溶性のヨウ化物塩を含むカルボニル化触媒安定剤、(iv) 約10重量%までの濃度の一定量の水分、(v) 少なくとも2重量%の濃度の酢酸メチル、及び(vi) 酢酸、を含む液体反応組成物を保持するカルボニル化領域に供給する工程；

(b) 液体反応組成物を反応槽から取出し、それを加熱または加熱なしでフラッシュ領域に導入して、フラッシュ領域供給物からの約8重量%まで、好適には約6重量%までの水分、酢酸生産物、プロピオン酸副産物、および酢酸メチルとヨウ化メチルの大部分を含む蒸気区分と、フラッシュ領域供給物からの不揮発性ロジウム触媒、不揮発性触媒安定剤、酢酸、水分、および残余の酢酸メチル、ヨウ化メチル及びプロピオン酸副産物を含む液体区分とを生成する工程；

(c) フラッシュ領域からの液体区分を反応領域に再循環し、そして単蒸留領域(単一の蒸留領域)を使用してフラッシュ領域蒸気区分から酢酸生産物を回収する工程；

(d) フラッシュ領域からの蒸気区分を(蒸気および/または液体として)蒸留領域中に導入する工程；

(e) 蒸留領域の頭部から、水分、酢酸メチル、ヨウ化メチルおよび酢酸を含む軽質末端再循環流を取出す工程；および

(f) フラッシュ領域蒸気区分の導入点の下方の一点で蒸留領域から、1500ppm未満、好適には500ppm未満の水分濃度、および500ppm未満、好適には200ppm未満のプロピオン酸濃度を有する酢酸からなる酸生産物流を取出す工程；を含むことを特徴とする酢酸の製造方法が提供される。